Ueber

Athyliden- und Propylidenamidoazobenzol

und einige Abkömmlinge desselben

von

Willy Saulmann

aus Berlin.

Diss
Erlangen
1895

Ueber

Athyliden- und Propylidenamidoazobenzol

und einige Abkömmlinge desselben.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Facultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt

von

Willy Saulmann

aus Berlin.

Tag der mündlichen Prüfung: 19. Juni 1895.

München.
Buchdruckerei von Julius Fuller.
1895.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535724_0097

Seinen lieben Eltern

in Dankbarkeit

gewidmet

vom Verfasser.

Einleitung.

W. v. Miller und Plöchl sprechen in der Abhandlung[1]) über die Constitution des Aldehydgrüns die Ansicht aus, dass man den Schwefelgehalt der Base auf eine Anlagerung von Schwefelwasserstoff an die im Aldehydgrün enthaltene Atomgruppe =C=N— zurückführen müsse. Infolge dieser Annahme wurden Anlagerungsversuche an analoge einfachere Verbindungen gemacht, welche ebenfalls ein solches Kohlenstoff-Stickstoffpaar mit doppelter Bindung besitzen und zwar an die Anhydrobasen, welche bei der Condensation von Aldehyden und Ketonen mit Anilin entstehen, die sogenannten Anilverbindungen oder Schiff'schen Basen[2]).

Durch diese Versuche wurde festgesetzt, dass alle diese Basen Blausäure anzulagern imstande sind, mit Ausnahme der Anilverbindung der Brenztraubensäure. In einigen Fällen gelang auch die Anlagerung von Wasserstoff und Schwefelwasserstoff.

Die Nitrile der oben erwähnten Basen konnten durch verseifende Agentien leicht in die entsprechenden Amidosäuren übergeführt werden.

In den Bereich dieser Untersuchung wurden dann auch durch W. v. Miller und Plöchl die Anhydroverbindungen der Aldehyde und Ketone mit Phenylhydrazin und Hydroxylamin, die Hydrazone und Oxime, gezogen[3]). Hierbei zeigte es sich, dass nur die Hydrazone und Oxime, welche aliphatische

[1]) Berl. Berichte 24. 1700.
[2]) Berl. Berichte 25. 2020.
[3]) Berl. Berichte 25. 2023.

Radikale besitzen, zur Blausäureanlagerung befähigt sind, dass aber die Hydrazone und Oxime mit aromatischen Radikalen, sowie, in Analogie mit der Anilverbindung, das Hydrazon und Oxim der Brenztraubensäure nicht imstande sind, sich mit Blausäure zu vereinigen.

Diese Verschiedenheit, die diese anscheinend gleich konstituirten Verbindungen in ihrem Verhalten gegen Blausäure zeigen, führen W. v. Miller und Plöchl auf raumisomere Verhältnisse zurück. Sie sind der Ansicht, dass nur solche Verbindungen zur Blausäureanlagerung befähigt sind, welche symmetrisch in dem Sinne gebildet sind, dass alle drei Wertigkeiten des mit dem Kohlenstoffatom doppelt gebundenen Stickstoffatoms in einer Ebene liegen, dass aber das Anlagerungsvermögen nicht mehr besteht, sowie die dritte der Wertigkeiten aus der Ebene der beiden Andern herausgedrängt ist. Dieser Fall liegt nun bei allen jenen Verbindungen vor, welche in stereoisomeren Formen auftreten können. Man kennt nun solche stereoisomere Formen bei den aromatischen Hydrazonen und Oximen; diese sind daher zur Blausäureanlagerung nicht befähigt; Stereoisomere der Schiff'schen Basen hatte man bis vor Kurzem noch nicht aufgefunden.

Hantzsch glaubt zwar, dass stereoisomere Oxime auch der aliphatischen Reihe existieren, wenn auch nur in Form von Gemischen. Aber seine Begründung dieser Behauptung durch die Beckmann'sche Reaktion[1]) erscheint nicht vorwurfsfrei.

Dagegen haben W. v. Miller und Plöchl[2]) vor Kurzem das erste Beispiel der stereoisomeren Anilverbindungen aufgefunden, und damit einen langjährigen Streit zwischen V. Meyer und Hantzsch zu Gunsten des letzteren entschieden.

Es musste von Interesse sein, auch Anhydroverbindungen complizierterer Amidoverbindungen mit Aldehyden, welche Produkte ebenfalls solches doppelt gebundenes Stickstoff-Kohlenstoffpaar besitzen, auf ihre Fähigkeit der Blausäure-

[1]) Berl. Berichte 24. 4018.
[2]) Berl. Berichte 27. 1297.

anlagerung hin zu untersuchen und die Verseifungsprodukte dieser Nitrile kennen zu lernen.

Mir wurde nun die Untersuchung der Condensationsprodukte einer solchen Amidoverbindung, des Amidoazobenzols, mit dem Acetaldehyd und Propylaldehyd übertragen, und demnach behandelt die vorliegende Arbeit die Herstellung dieser Condensationsprodukte, die Anlagerung von Blausäure an dieselben und die Verseifung der erhaltenen Nitrile zu den zugehörigen Säureamiden und Säuren, endlich die Abspaltung von Kohlensäure von diesen Säuren.

Experimenteller Teil.

I.

Über Aethylidenamidoazobenzol und einige Abkömmlinge desselben.

Einwirkung von Acetaldehyd auf Amidoazobenzol. Über Aethylidenamidoazobenzol.

50 gr. Amidoazobenzol vom Schmelzpunkt 127° wurden in Aether gelöst, und zu der durch eine Kältemischung gekühlten Lösung ein reichlicher Ueberschuss von Acetaldehyd unter starkem Umschütteln tropfenweise hinzugefügt. Schon während dieser Operation schieden sich aus der ätherischen Lösung schöne hellgelbe Krystalle in Nadelform aus. Die Flüssigkeit wurde nun gut verschlossen einen Tag lang im Eisschrank stehen gelassen, wobei gewöhnlich der ganze Flascheninhalt krystallinisch erstarrte, alsdann die Mutterlauge gut abgesaugt, und die Krystalle mit vielem warmen Aether zur Entfernung unveränderten Amidoazobenzols gewaschen. Die Ausbeute an so erhaltener schon fast ganz reiner Base war beinahe quantitativ. Die aus siedendem Toluol umkrystallisierte Base hat den Schmelzpunkt 150°—152° Celsius. Die prächtig rothgelben Krystalle zeigen unter dem Mikroskop die Form von vierseitigen Prismen. Die Base ist leicht löslich in siedendem Toluol, Benzol und Alkohol, weniger leicht in siedendem Chloroform, unlöslich in Aether, Petroläther, Ligroin und Wasser. Sie zerfällt in Lösung schon nach einigen Tagen, in fester Form an der Luft erst nach längerer Zeit in Amidoazobenzol und Acetaldehyd. In gut schliessenden Gefässen lässt sie sich in reinem Zustande sehr lange ohne Zersetzung aufbewahren.

Analysen.

Es wurde auf dem Thonteller und über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet.

1. Zur Elementaranalyse wurden 0,292 gr. der Base verbrannt und 0,8052 gr. Kohlensäure und 0,1646 gr. Wasser erhalten.

2. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0,1594 gr. Substanz bei 717 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 17.5° Celsius 27.55 cbcm. Stickstoff.

Berechnet für C_{14} H_{13} N_3.	Gefunden.
%	%
C = 75.34	75.204
H = 5.83	6.27
N = 18.83	18.95

Die Analyse bestätigt also, dass das Amidoazobenzol sich mit dem Acetaldehyd unter Austritt von einem Molekül Wasser vereinigt hat und dass dem gebildeten Aethylidenamidoazobenzol folgende Formel zukommt:

$$\begin{array}{l} C_6H_4—N=N—C_6H_5 \\ | \\ N = CH—CH_3 \end{array}$$

Es wurde dann noch der Versuch gemacht, die Base dadurch zu erhalten, dass man zu einigen Gramm von fein gepulvertem Amidoazobenzol, welche in viel warmem Wasser von ungefähr 35° Celsius aufgeschwemmt waren, die vierfache Menge des berechneten Acetaldehyds, in etwas Wasser gelöst, unter Umschütteln schnell zutropfen liess. Die Flüssigkeit wurde gut zugekorkt 24 Stunden stehen gelassen, das am Boden liegende amorphe Pulver abgesaugt und mit sehr viel warmem Aether zur Entfernung unveränderten Amidoazobenzols gewaschen. Das aus heissem Toluol krystallinisch erhaltene Produkt zeigte denselben Schmelzpunkt und dieselbe Krystallform wie die durch Einwirkung von Acetaldehyd auf die ätherische Lösung von Amidoazobenzol erhaltene Base, ist also mit dieser identisch. Die Ausbeute betrug aber nach dieser Methode nur $^1/_3$ der berechneten Menge.

Beim direkten Uebergiessen von trockenem Amidoazobenzol mit Acetaldehyd war irgend welche Reaction selbst bei längerem Stehen nicht bemerkbar, auch trat keine Lösung ein. Das nach dem Verdunsten des Aldehyds zurückbleibende Pulver erwies sich durch den Schmelzpunkt als unverändertes Amidoazobenzol.

Anlagerung von Blausäure an die Base.

Ueber Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäurenitril.

20 gr. der Base wurden mit ungefähr der doppelten Menge wasserfreier Blausäure versetzt, und hierauf das Gefäss gut verschlossen. Eine Temperatursteigerung war beim Zusammenbringen nicht zu bemerken, ebenso trat keine Lösung der Base ein. Das Gemisch blieb vier Tage im Keller unter öfterem Umschütteln stehn. Auch während dieser Zeit erfolgte keine merkliche Lösung von Substanz. Das auf dem Boden liegende Pulver wurde dann gut abgesaugt und mit warmem Aether gewaschen, wobei ein Teil in Lösung ging, welcher sich nach dem Verdunsten des Aethers durch Schmelzpunktsbestimmung als Amidoazobenzol erwies. Ein Teil der Base war also wieder in die Ausgangsprodukte zerfallen. Der in Aether unlösliche Teil des Pulvers wurde in viel siedendem Chloroform gelöst, die sich beim Erkalten abscheidenden, schön orangegelben Krystalle abgesaugt und auf dem Thonteller getrocknet. Dieselben wurden nochmals aus Toluol umkrystallisiert, und man erhielt hierbei bis $^1/_2$ Centimeter grosse orangegelbe Stäbchen, welche unter dem Mikroskop die Form von vierkantigen Säulen zeigten, deren vier Kanten durch aufrechte Prismenflächen abgeschrägt waren. Der Schmelzpunkt betrug 179° — 180° Celsius. Da der Körper beim Erhitzen in einer Glasröhre deutlich den Geruch nach Blausäure erkennen liess, so war das neue Präparat das gesuchte Nitril. Die beim weiteren Verdunsten des Chloroform aus der Mutterlauge des Nitrils erhaltenen Krystalle erwiesen sich

nach Schmelzpunkt und Krystallform als unveränderte Base, welche ihrer grösseren Löslichkeit in Chloroform wegen noch in Lösung geblieben war, als das Nitril schon ausfiel.

Analysen.

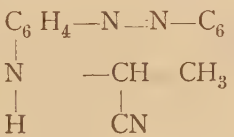
1. Zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurden 0.2582 Gramm Nitril mit Kupferoxyd im geschlossenen Rohr verbrannt und 0.6801 gr. Kohlensäure und 0.1438 gr. Wasser erhalten.

2. Bei der gasometrischen Stickstoffbestimmung kamen 0.1321 gr. Substanz zur Verbrennung und betrug die aufgefangene Stickstoffmenge 27,43 Cubiccentimeter bei 719 mm. Barometerstand und einer Temperatur von 19° Celsius.

Berechnet für C_{15} H_{14} N_4	Gefunden.
%	%
C = 72.00	71.84
H = 5.60	6.19
N = 22.40	22.66

Die Analyse bestätigt also, dass die Bestandteile von Cyanwasserstoff addiert worden sind.

Es liegt demnach das Aetylidenamidoazobenzolcarbonsäurenitril von folgender Formel vor:



Da die Ausbeute an reinem Nitril nach obiger Methode kaum $^1/_{10}$ der berechneten betrug, so wurde der Versuch gemacht, das Nitril auf dem von W. v. Miller und Plöchl angegebenen indirekten Wege herzustellen. 30 gr. Amidoazobenzol wurden in Aether gelöst, und hierzu die doppelte Menge der berechneten wasserfreien Blausäure hinzugefügt. Zu diesem Gemisch liess man unter guter Eiskühlung einen

Ueberschuss von Acetaldehyd langsam unter Umschütteln zutropfen und die Flüssigkeit, aus der sich schon nach kurzer Zeit eine Menge graugelber Krystalle abschieden, vier Tage im Eisschrank gut verschlossen und unter öfterem Umschütteln stehn. Nach dieser Zeit war fast der ganze Flascheninhalt krystallinisch erstarrt. Die Krystallmasse wurde abgesaugt, mit viel warmem Aether gewaschen und auf dem Thonteller getrocknet. Aus heissem Toluol umkrystallisirt erhielt man prächtig orangegelbe Krystalle, welche durch ihren Schmelzpunkt von 179—180° Celsius, sowie unter dem Mikroskop durch ihre Krystallform sich als identisch mit dem durch direkte Einwirkung von Blausäure auf die Base erhaltenen Nitril erwies. Die Ausbeute an reinem Nitril war nach dieser Methode fast quantitativ. Bei dieser Darstellungsweise vollzieht sich übrigens die Reaction auch in zwei deutlich geschiedenen Phasen. Zunächst erfolgt Bildung der Schiff'schen Base, die man erhält, wenn man die nach kurzem Stehen der Flüssigkeit ausgeschiedenen Krystalle absaugt. Die Nitrilbildung erfolgt sekundär und ist erst nach mehrtägigem Stehen der Reaktionsflüssigkeit vollendet. Aus heissem Alkohol krystallisiert das Nitril in kurzen zu Warzen vereinigten Nädelchen. Das Nitril ist leicht löslich in heissem Toluol, Benzol und Alkohol, weniger leicht in siedendem Chloroform, unlöslich in Ligroin, Aether, Petroläther, Wasser und verdünnten Säuren. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure tritt Zersetzung ein unter Bildung von Nitrophenol, welches durch den Geruch deutlich erkennbar ist. In reinem Zustande ist das Nitril bei gewöhnlicher Temperatur sehr beständig und lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren. Beim stärkeren Erhitzen findet Zersetzung statt unter Abspaltung von Blausäure.

Verseifung des Nitrils durch concentrirte Schwefelsäure.

Über Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäureamid.

Behufs Verseifung wurden 20 gr. reinen Nitrils in die zehnfache Menge concentrierter Schwefelsäure in kleinen Portionen eingetragen. Ein grosser Teil ging unter mässiger Wärmeentwicklung sogleich in Lösung, wodurch die Flüssigkeit so intensiv dunkelrot gefärbt wurde, dass sie fast schwarz erschien. Das Gemisch wurde nun vier Tage bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen, nach welcher Zeit alles Nitril in Lösung gegangen war, und alsdann die Lösung unter starker Kühlung in viel kaltes Wasser gegossen. Nachdem die Flüssigkeit zur Entfernung geringerer Mengen flockigen Harzes filtriert worden war, wurde das klare kirschrot gefärbte Filtrat vorsichtig unter guter Eiskühlung mit concentrirter Ammoniaklösung bis zur alkalischen Reaktion versetzt, wobei ein hellgelbes amorphes Pulver in grosser Menge ausfiel. Der auf der Saugpumpe abgesaugte Niederschlag wurde mit viel Wasser gewaschen, auf Thontellern getrocknet und durch Umkrystallisieren aus heissem Alkohol gereinigt. Die so erhaltenen orangegelben Krystalle haben den Schmelzpunkt 204° Celsius und zeigen unter dem Mikroskop die Form von langen prismatischen Stäbchen. Zur Analyse wurde der Körper nochmals aus heissem Alkohol umkrystallisiert.

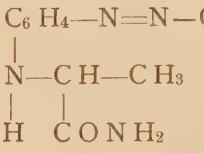
Analysen.

1. Bei der Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung ergaben 0.155 Gramm Substanz verbrannt 0.3807 Gramm Kohlensäure und 0.0906 Gramm Wasser.

2. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0.1296 Gramm Substanz verbrannt. Diese lieferten 24.71 cbcm. Stickstoff bei einer Temperatur von 17.5° C. und einem Barometerstande von 722 mm.

Berechnet für C_{15} H_{16} N_4 O	Gefunden
%	%
C = 67.164	66.99
H = 5.97	6.49
N = 20.896	21.06
O = 5.97	—.—

Durch die Analyse ergiebt sich, dass bei der Einwirkung von concentrierter Schwefelsäure auf das Nitril ein Molekül Wasser addiert wird, und dass der neugewonnene Körper das Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäureamid ist, dem folgende Formel zukommt:



Die Ausbeute an reinem Amid beträgt ungefähr 85% der berechneten Menge, steigt aber bei sehr vorsichtigem, langsamem Arbeiten unter starker Kühlung bis über 90 %. Aus siedendem Chloroform erhält man das Amid in langen, filzartig ineinander verflochtenen Nadeln von schön goldgelber Farbe. Das Amid ist leicht löslich in heissem Alkohol, in Schwefelsäure und Salzsäure, schwerer in siedendem Chloroform und Essigsäure, unlöslich in Toluol, Benzol, Ligroin, Aether, Petrolaether und Wasser. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure tritt lebhafte Zersetzung ein mit deutlichem Geruch nach Nitrophenol.

Das Amid ist sehr beständig und lässt sich sehr lange Zeit ohne Zersetzung aufbewahren. Beim Kochen mit Alkalien, sowohl concentrierten, wie auch verdünnten, lässt sich keine Entwickelung von Ammoniak nachweisen, sondern das Amid bleibt völlig unverändert.

Einwirkung von concentrierter Salzsäure auf das Nitril und das Amid.
Über das salzsaure Salz der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Einige Gramm Nitril wurden unter guter Kühlung in kleinen Portionen in die zehnfache Menge concentrierter Salzsäure eigetragen, wobei ebenso wie bei der Anwendung von concentrierter Schwefelsäure der grösste Theil sofort in Lösung ging. Es war hierbei jedoch eine starke Wärmeentwicklung

bemerkbar, so dass mit Eis gekühlt wurde. Nach 2tägigem Stehen war alles Nitril in Lösung gegangen, und wurde nun die Lösung unter starker Kühlung mit Wasser verdünnt, durch Filtrieren von den Harzflocken befreit und mit Ammoniak unter Kühlung übersättigt, wobei wiederum ein hellgelbes Pulver ausfiel, welches nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol sich durch den Schmelzpunkt und die Krystallform als identisch mit dem obenerhaltenen Säureamid erwies.

Nun wurden 10 Gramm Nitril ohne Kühlung in die zehnfache Menge rauchender Salzsäure eingetragen, wobei sehr starke Wärmeentwicklung eintrat. Nach eintägigem Stehen war der ganze Kolbeninhalt von dunkelroten Nädelchen erfüllt. Das Gemisch wurde nun unter Hinzufügung von noch etwas concentrierter Salzsäure solange auf dem Wasserbade erhitzt, bis in einer mit Wasser verdünnten Probe der durch Ammoniak anfänglich erzeugte Niederschlag sich im Überschuss leicht löste. Dies war gewöhnlich nach einstündigem Erwärmen der Fall. Nach dem Erkalten der Flüssigkeit wurden die reichlich ausgeschiedenen Krystalle durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit sehr wenig Wasser gewaschen und auf einem Thonteller getrocknet. Alsdann wurde die Masse fein zerrieben und gut ausgebreitet an einem gut ventilierten Ort zwei Tage stehen gelassen, um die noch mechanisch anhaftende Salzsäure nach Möglichkeit zu vertreiben. Schliesslich wurde das Pulver noch mehrere Stunden in einem Trockenofen bis auf 60—70° Celsius erwärmt. Dasselbe besitzt eine schöne violettrote Farbe und schmilzt bei 152° Celsius unter stürmischer Zersetzung. Das oben beschriebene Präparat ist leicht löslich in heissem Alkohol, concentrierter Salzsäure und Schwefelsäure, fixen und kohlensauren Alkalien und Ammoniak, unlöslich in Essigsäure, Toluol, Benzol, Ligroin, Aether, Petroläther und Wasser. Beim Kochen mit Salpetersäure tritt Zersetzung ein unter lebhafter Gasentwickelung und Bildung eines braunen stark nach Nitrophenol riechenden Oels. Im trockenen Zustande ist der Körper beständig und lässt sich ohne Zersetzung aufbewahren.

Es gelang nicht, den Körper durch Umkrystallisieren aus Alkohol von den letzten Spuren noch mechanisch anhaftender Salzsäure zu reinigen, da er, wie später gezeigt werden wird, durch Lösen in heissem Alkohol zersetzt wird. Aus concentrierter Salzsäure mehrmals umkrystallisiert änderte er seinen Schmelzpunkt von 152° nicht.

Die leichte Löslichkeit des Präparats in Alkalien, sowie vor allem der Nachweis grösserer Mengen von Chlorammonium in der ursprünglichen Mutterlauge berechtigten zu dem Schlusse, dass in diesem Falle das Nitril bis zur Säure verseift worden ist, und dass das neuerhaltene Produkt entweder die Säure oder das salzsaure Salz derselben sei. Für letztere Annahme sprach die violettrote Färbung des Präparats, welche die salzsauren Salze vieler Azoverbindungen besitzen. Die letztere Annahme wurde auch durch die Analyse bestätigt.

Analysen:

1. I. Chlorbestimmung:

0.2986 Gramm Substanz ergaben mit Aetzkalk zur Zerstörung der organischen Substanz geglüht 0.1464 Gramm Chlorsilber.

II. Chlorbestimmung:

Beim Glühen von 0.3221 Gramm Substanz mit Aetzkalk erhielt man 0.1584 Gramm Chlorsilber.

2. Zur Elementaranalyse wurden 0.2564 Gramm Substanz verbrannt und wurden dabei 0.5504 Gramm Kohlensäure und 0.1316 Gramm Wasser erhalten.

3. Die gasometrische Stickstoffbestimmung lieferte beim Verbrennen von 0.2437 Gramm Substanz bei einem Barometerstande von 718.5 mm und einer Temperatur von 16° Celsius 29.76 cbcm. Stickstoff.

Berechnet für $[C_{15}H_{15}N_3O_2H]Cl$.		Gefunden: %	
	%	I.	II.
C	58.92	85.58	—.—
H	5.24	5.69	—.—
N	13.75	13.503	—.—
O	10.47	—.—	—.—
Cl	11.62	12.123	12.16

Durch die Analyse wird also der Körper als das salzsaure Salz der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure $C_{15}\ H_{15}\ N_3\ O_2$ bestimmt. Der etwas zu hohe Gehalt an Chlor und die dadurch bedingten kleinen Fehler bei Kohlenstoff und Stickstoff erklären sich dadurch, dass es nicht gelingt, die letzten Spuren noch anhaftender Salzsäure völlig zu vertreiben.

Es wurde nun der Versuch gemacht, auch das oben beschriebene Säureamid weiter zu verseifen. Zu diesem Zwecke wurden 10 Gramm reinen Amids in die zehnfache Menge rauchender Salzsäure eingetragen, wobei eine geringe Temperaturerhöhung bemerkbar wurde. Das Gemisch wurde alsdann am Rückflusskühler erhitzt. Die nach kurzer Zeit klare, tiefroth gefärbte Lösung begann nach etwa einstündigem Sieden violettrote Nadeln abzuscheiden. Das Sieden wurde noch so lange fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt, beim Übersättigen mit Ammoniak keinen Niederschlag mehr ergab, und dann nach dem Erkalten die reichlich ausgeschiedenen violettroten langen derben Nadeln durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt. Getrocknet und nach oben beschriebener Methode von mechanisch anhaftender Salzsäure befreit, schmolzen diese Krystalle ebenfalls bei 152° C. unter Zersetzung und charakterisierten sich dadurch als identisch mit dem beim Kochen des Nitrils mit concentrierter Salzsäure erhaltenen Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäurechlorhydrat.

Abspaltung der Salzsäure von dem salzsauren Salz der Säure.

Über Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Der Versuch, aus der Lösung des salzsauren Salzes die freie Säure durch Fällung mit Natriumacetat zu erhalten, führte zu keinem Resultat. Dagegen gelang es leicht, das salzsaure Salz durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Salzsäure und freie Säure zu spalten. Zu diesem Zwecke wurden 20 Gramm des salzsauren Salzes in einem Überschuss von Alkohol gelöst, und die Lösung am Rückflusskühler zum Sieden erhitzt. Während des Siedens liess man dann in kleinen Portionen heisses Wasser zulaufen, wobei zunächst stets ein hellroter

Niederschlag entstand, der aber fast sofort wieder in Lösung ging. Dies Hinzufügen von Wasser setzte man solange fort, bis eine schwache Trübung selbst bei längerem Sieden verblieb, und dann die Flüssigkeit durch einen Heisswassertrichter filtriert, um geringe Mengen harziger Flocken zu entfernen. Nach dem Erkalten war die ganze Flüssigkeit von prachtvollen, goldglänzenden, grossen rhombischen Blättchen in solcher Weise erfüllt, dass sie breiartig war. Die Krystalle wurden nun durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt, mit vielem Wasser gewaschen und auf Thontellern bei ungefähr 40° Celsius getrocknet.

Analysen.

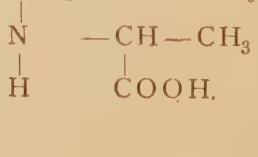
Zur Analyse wurde nochmals aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte, auf dem Thonteller und über Schwefelsäure getrocknete Substanz verwendet.

1. Zur Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung wurden 0.177 Gramm der Säure verbrannt, und 0.4338 Gramm Kohlensäure und 0.0948 Gramm Wasser erhalten.

2. Bei der gasometrischen Stickstoffbestimmung kamen 0.237 Gramm zur Verbrennung, und betrug die aufgefangene Stickstoffmenge 35.5 cbcm. bei einem Barometerstande von 717 millimeter und einer Temperatur von 25,5° Celsius.

Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3O_2$		Gefunden:
	%	%
C	= 66.91	66.76
H	= 5.58	5.93
N	= 15.61	15.81
O	= 11.9	—.—

Die Analyse bestätigt also, dass das salzsaure Salz der Säure durch Kochen mit verdünntem Alkohol in Salzsäure und die Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure gespalten worden ist, welcher die folgende Formel zukommt:



Die Säure krystallisiert, wie schon oben erwähnt, in grossen, rhombischen Blättchen, die bei auffallendem Lichte wie Schaumgoldflimmer glänzen. Sie schmilzt bei 125° unter Zersetzung und ist in reinem Zustande sehr beständig, so dass sie lange ohne Zersetzung aufbewahrt werden kann. Ihre Lösungen sind rot gefärbt und färben Gespinnstfasern goldgelb. Die Säure ist leicht löslich in Aether, heissem Alkohol, Benzol, Toluol, verdünnter Schwefelsäure und Alkalien, schwer löslich in verdünnter Salzsäure und Essigsäure, unlöslich in Petroläther, Ligroin und Wasser. Beim Kochen mit Salpetersäure zersetzt sie sich unter stürmischer Gasentwicklung und Bildung eines schwarz gefärbten Oels, das intensiv nach Nitrophenol riecht. Die Säure reduziert ammoniakalische Silberlösung erst beim Kochen unter Bildung eines schönen Silberspiegels. Ihr Silbersalz ist prächtig orangeroth, ist aber nur kurze Zeit beständig. Dagegen bildet sie ein sehr beständiges amorphes Kupfersalz, welches mit 3 Wasser schön hellgrün gefärbt ist, wasserfrei jedoch eine grünlich braune Farbe besitzt. Von ersterem wurde eine Wasser- und Kupferbestimmung gemacht. Ich stellte es dar, indem ich analysenreine Säure in möglichst wenig Ammoniak löste, das überschüssige Ammoniak durch Kochen vertrieb und zu der Lösung eine chemisch reine Kupfernitratlösung hinzufügte. Der hellgrüne Niederschlag wurde abgesaugt, mit Wasser gut gewaschen und auf einem Thonteller und zuletzt über Schwefelsäure getrocknet.

Analysen:

Es wurden zur Analyse 0.133 Gr. Substanz verwendet:

1. Zur Wasserbestimmung wurden dieselben in einem Trockenschrank auf ungefähr 104° Celsius bis zum constanten Gewichte erwärmt und hiebei als Gewichtsverlust 0.0114 Gr. Wasser erhalten.

2. Das getrocknete Salz wurde in einem Porzellantiegel zum Zerstören der organischen Substanz vorsichtig erhitzt und dann auf dem Gebläse unter Luftzutritt bis zur Gewichtskonstanz geglüht. Man erhielt dann 0.0156 Gr. Kupferoxyd.

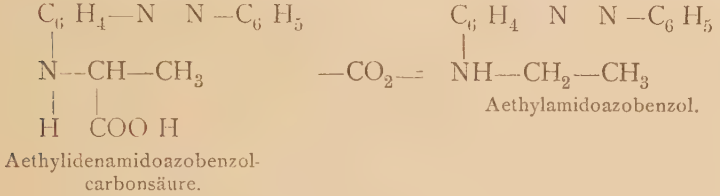
Berechnet für $[C_{15}H_{14}N_3O_2]_2Cu + 3$ aqua	%	Gefunden: %
Wasser	= 8.26	8.57
Kupfer	= 9.7	9.37

Die übrigen Metallsalze der Säure sind teils krystallinische Verbindungen von zumeist prächtigen Farben. Vor allem zeichnen sich hierdurch die Alkalisalze aus. Löst man die Säure in Kali- oder Natronlauge, übersättigt die Lösung mit Alkalilauge, erhitzt dann bis zur erfolgten Lösung des ausgefallenen öligen Niederschlages und lässt erkalten, so scheiden sich die Alkalisalze in grossen goldfarbenen, prächtig schimmernden Blättchen aus. Die Salze der alkalischen Erden und der übrigen Metalle sind teils krystallinische teils amorphe Verbindungen in allen Schattierungen des Gelb, von denen ich nur noch die durch die Lebhaftigkeit ihrer Farben ausgezeichneten Quecksilbersalze erwähnen will, das kirschrote Oxydul- und das orangerote Oxydsalz. Beide sind jedoch wenig beständig. Löst man die reine Säure oder deren salzsaures Salz in wenig Ammoniak, verdünnt die Lösung mit Wasser und neutralisiert sie mit verdünnter Salzsäure, so erhält man eine hellgelbe Lösung, welche bei dem geringsten Überschuss von Säure hellrot, bei Überschuss von Alkali, Ammoniak oder Alkalicarbonat wieder gelb wird. Versuche mit $^1/_{10}$ Normalsalzsäure ergaben bei ganz neutraler Lösung schon bei einem kleinen Tropfen einen deutlichen Farbenumschlag. Die Lösung ist, wie erwähnt, auch als Indicator bei Alkalicarbonaten zu verwenden, und hat vor der Methylorange den Vorteil, auch bei concentrierter Farbstofflösung, ja sogar dann noch besser den Farbenumschlag erkennen zu lassen.

Über das Zersetzungsprodukt der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Über Aethylamidoazobenzol.

Die Säure schmilzt, wie schon oben erwähnt, bei 125° unter Zersetzung und stürmischer Kohlensäureentwickelung. In dem zurückbleibenden schwarzroten Harze musste sich, falls das Schmelzen der Säure ohne tiefer gehende Zersetzung nur unter Kohlensäureabspaltung vor sich ging, eine Verbindung von folgender Formel befinden:



Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Aethylamidoazobenzol.

Diese Verbindung, das Aethylamidoazobenzol, wurde von E. Nölting und Witt[1]) durch Einwirkung von Aethylphenylnitrosamin auf salzsaures Anilin bei Gegenwart von freiem überschüssigem Anilin glatt erhalten. Nach E. Nölting und Witt bildet sich dasselbe bei dieser Reaktion wahrscheinlich durch molekulare Umlagerung aus seinem zunächst entstehenden Isomeren, dem Aethyldiazobenzol

$$C_6H_5—N=N—N=(C_6H_5)\ (C_2H_5).$$

In der That gelang es mir nun bei vorsichtigem Zersetzen analysenreiner Säure in etwas luftverdünntem Raume aus dem Harze einen gut krystallisirenden Körper in allerdings geringer Ausbeute zu isolieren, dessen Analysenresultate auf obiges Aethylamidoazobenzol stimmen.

Zum Teil wird die Säure auch im luftverdünnten Raume noch weiter zersetzt, da ich im Rückstande Anilin nachweisen konnte.

Ein Teil des nach dem Zersetzen der Säure vermittels Schmelzen im luftverdünnten Raume zurückbleibenden rotbraunen Harzes wurde zunächst mit concentrierter Salzsäure

[1]) Jahresber. über d. Fortschr. der Chemie 1883a . Seite 786. Monit. scientif. [3] 13. 362. 25a. 1883.

digeriert, wobei dasselbe zum Teil mit dunkelroter Farbe in Lösung ging, während eine Menge harziger Flocken in der Lösung suspendiert waren. Nach dem Filtrieren der Flüssigkeit durch einen Heisswassertrichter schied sich aus dem Filtrat ein dunkelroter Niederschlag ab, welcher wie die mikroskopische Untersuchung zeigte, aus winzig kleinen Nädelchen bestand. Nach dem Absaugen und Trocknen des Pulvers, in welchem ich ein salzsaures Salz vermutete, versuchte ich von demselben in analoger Weise, wie von dem salzsaurem Salze der Säure, die Salzsäure durch Kochen mit verdünntem Alkohol abzuspalten. In der That schied sich auch aus der alkoholischen Lösung beim Erkalten ein gelber Niederschlag ab, welcher sich aber unter dem Mikroskop als aus kleinen Oeltröpfchen bestehend erwies, die selbst nach längerem Stehen nicht völlig krystallinisch erstarrten. Dieselben Erscheinungen zeigten sich, als ich einen anderen Teil des Zersetzungsrückstandes mit siedendem Benzol oder Toluol auszog. Nun mischte ich ungefähr 5 Gramm des Zersetzungsproduktes mit 20 Gramm Tierkohle in einen kleinen Kolben, digerierte das Gemenge auf einem Wasserbade längere Zeit am Rückflusskühler mit einem Gemisch von Aether und Alkohol und filtrierte dann rasch durch einen Heisswassertrichter. Aus dem gelb gefärbten Filtrat schieden sich nun nach einiger Zeit lange, schöne, rotgelbe Nadeln ab, welche nochmals aus Alkohol umkrystallisiert, abgesaugt und getrocknet wurden.

Analysen.

1. Bei der Elementaranalyse verbrannten 0.2284 Gramm Substanz zu 0.0266 Gramm Kohlensäure und 0.1474 Gramm Wasser.

2. Die Stickstoffbestimmung lieferte beim Verbrennen von 0.201 Gramm Substanz 34.3 ccm. Stickstoff bei einer Temperatur von 17,5° Celsius und 710 mm. Barometerstand.

Berechnet für C_{14} H_{15} N_3	Gefunden
%	%
C = 74.67	74.82
H = 6.67	7.18
N = 18.66	18.53

Durch die Analyse wird also die Annahme bestätigt, dass die Säure beim Schmelzen im luftverdünnten Raume zum Teil reine Kohlensäure abspaltet unter Bildung des oben erwähnten Aethylamidoazobenzols.

II.

Über Propylidenamidoazobenzol und einige Abkömmlinge desselben.

Der zu nachstehenden Versuchen gebrauchte Propylaldehyd wurde aus n-Propylalkohol durch Oxydation mittels Kaliumdichromat und Schwefelsäure gewonnen. Hierbei ergaben 200 Gr. Alkohol mit einem Gemenge von 110 Gr. concentrirter Schwefelsäure und 164 Gramm Kaliumdichromat, letztere Lösung bis zu 1 Liter Flüssigkeit mit Wasser verdünnt, oxydiert 103 Gramm reinen Propylaldehyd vom Siedepunkt 48°—50° Celsius.

Die zur Anlagerung an die Base verwandte Blausäure wurde nicht, wie allgemein üblich, aus Ferrocyankalium und Schwefelsäure dargestellt, sondern es wurde an Stelle von Ferrocyankalium reines Cyankalium verwandt.

Zu der im Wasserbade auf 40°—50° erwärmten Lösung von 300 Gr. reinen Cyankalium in 1 Liter Wasser liess ich ein Gemisch ven 300 Gr. conc. Schwefelsäure und 300 Gr. Wasser langsam hinzutropfen, wobei sich die Blausäure in einem ruhigen und gleichmässigen Strome entwickelte. Erst im Eiskühler verdichtet, wurde sie in einer mit Eis gekühlten Vorlage aufgefangen und dann, zur Erlangung einer wasserfreien Säure, nochmals fraktioniert.

Die Ausbeute betrug beinahe 100 Gramm wasserfreie Säure, während bei Verwendung von 500 Gramm Ferrocyankalium die gewöhnliche Ausbeute 90 Gramm nicht übersteigt. Da der Preis von 500 Gramm Ferrocyankalium der gleiche ist, wie von 300 Gramm reinen Cyankalium, so ist die Anwendung des letzteren eine sehr rationelle, zumal da hierbei das bei

Verwendung von Ferrocyankalium infolge der sich ausscheidenden Ferrocyanwasserstoffsäure trotz aller Vorsicht noch so häufig vorkommende gefährliche und auch kostspielige Platzen der Glaskolben beim Anwärmen vermieden wird.

Einwirkung von Propylaldehyd auf Amidoazobenzol. Über Propylidenamidoazobenzol.

Einige Gramm trockenen Amidoazobenzols vom Schmelzpunkt 127° wurden in einer Stöpselflasche mit Propylaldehyd übergossen. Es trat keine Lösung ein, auch war eine chemische Reaktion und Wärmeentwickelung nicht zu bemerken. Das Gemenge wurde mehrere Tage gut verschlossen sich selbst überlassen. Nach dem Vertreiben des Aldehyds erwies sich die zurückbleibende Masse durch ihren Schmelzpunkt als unverändertes Amidoazobenzol.

Nun wurde zu einer ätherischen Lösung von Amidoazobenzol ein reichlicher Überschuss von Propylaldehyd unter starkem Umschütteln und guter Kühlung tropfenweise zugegeben, und die Flüssigkeit dann fest verschlossen an einem kühlen Orte zweimal vierundzwanzig Stunden stehen gelassen. Nach dieser Zeit hatten sich aus der Flüssigkeit eine grosse Menge kleiner dunkelgelber Nädelchen abgeschieden, welche auf der Saugpumpe von der Mutterlauge befreit und mit viel Aether gewaschen wurden. Dies unreine Produkt hatte einen Schmelzpunkt, der zwischen 155° und 160° Celsius lag. Als dasselbe zur völligen Entfernung unveränderten Amidoazobenzols mit Äther digeriert wurde, schied sich Wasser aus, und es zeigte die darauf vom Äther abgesaugte und getrocknete Masse den Schmelzpunkt 150°—152° Celsius. Nochmaliges Digerieren mit Äther veränderte weder den Schmelzpunkt, noch wurde eine weitere Wasserausscheidung bemerkt. Dagegen trat beim Lösen der Base behufs Umkrystallisierens in siedendem Benzol wiederum reichliche Wasserausscheidung ein. Beim Erkalten der heiss filtrierten Lösung schied sich die Base in prächtigen hellgelben prismatischen Nadeln aus, welche glatt bei 143° Celsius schmolzen und diesen Schmelz-

punkt auch nach nochmaligem Umkrystallisieren beibehielten. Die Base wurde erst rasch auf Thontellern und dann durch starkes Pressen zwischen Fliesspapier völlig getrocknet und ergab analysiert folgende Resultate:

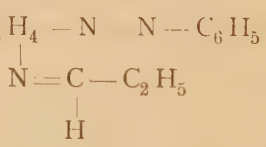
Analysen:

1. Zur Stickstoffbestimmung wurden 0.1991 Gramm Substanz verbrannt, und erhielt ich bei einer Temperatur von 17° und einem Barometerstande von 726 mm. 31.5 cbcm. Stickstoff.

2. Bei der Elementaranalyse ergaben 0.1842 Gramm Substanz 0.5116 Gramm Kohlensäure und 0.114 Gr. Wasser.

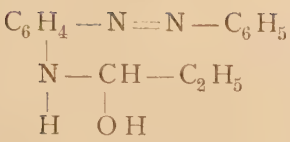
Berechnet für $C_{15}H_{15}N_3$	Gefunden:
%	%
C = 75.95	75.73
H = 6.33	6.786
N = 17.72	17.604

Die Analyse kennzeichnet also die aus Benzol umkrystallisierte Base vom Schmelzpunkt 143° als das gesuchte Propylidenamidoazobenzol, eine Verbindung, die durch Zusammentreten von Propylaldehyd und Amidoazobenzol unter Wasseraustritt entsteht und die Formel



besitzt.

Das zuerst erhaltene Produkt mit dem Schmelzpunkt von 155°—160° Celsius muss demnach ein Gemisch dieser Anhydrobase und eines Produktes sein, welches durch einfache Addition der Bestandteile des Propylaldehyds an das Amidoazobenzol ohne Wasseraustritt entsteht. Ein Wasserstoffatom der Amidogruppe wandert hierbei an das Sauerstoffatom des Aldehyds und bildet mit demselben eine Hydroxylgruppe. Die Formel dieses Produkts wäre dann



Man kann dasselbe als ein Derivat des hypothetischen Propylidenglykols $C_2H_5-CH-\begin{matrix}OH\\OH\end{matrix}$ ansehen.

Durch Digerieren mit Äther wird dann das Wasser zum Teil, beim Lösen in siedendem Benzol vollständig abgeschieden, unter Bildung der reinen Anhydrobase.

Bei der Vereinigung von Propylaldehyd und Amidoazobenzol in auf circa 30° Celsius erwärmter ätherischer Lösung, und ebenso beim Zutropfen von Aldehyd zu Amidoazobenzol, welches in warmem Wasser von 40°—45° Celsius aufgeschwemmt war, entstanden stets Basen vom Schmelzpunkt 150°—155°, welche durch Umkrystallisieren aus siedendem Benzol stets unter Wasseraustritt in die bei 143° schmelzende Anhydrobase übergeführt wurden.

Das Propylidenamidoazobenzol ist sehr wenig beständig. Es ist leicht löslich in siedendem Toluol, Benzol, Alkohol, Chloroform und Eisessig, schwerer löslich in verdünnter Essigsäure, unlöslich in Ligroin, Äther, Methylalkohol, Wasser und obigen kalten Lösungsmitteln.

Beim Erwärmen mit verdünnter Schwefelsäure und Salzsäure tritt Zersetzung ein unter Auftreten von deutlichem Estergeruch. Beim Erhitzen mit verdünnter Salpetersäure wird die Base zerstört unter Bildung von Nitrophenol.

Anlagerung von Cyanwasserstoff an die Base. Über Propylidenamidoazobenzolcarbonsäurenitril.

Die Anlagerung von Blausäure an die Base wurde zuerst auf dem direkten Wege versucht, und wurden zu diesem Zwecke einige Gramm trockener, frisch bereiteter Base mit wasserfreier Blausäure übergossen, und das Gemisch gut verschlossen an einem kühlen Orte vier Tage unter öfterem Schütteln stehen gelassen. Von der Substanz ging während

dieser Zeit nichts in Lösung, auch war von irgend welcher Einwirkung der Blausäure auf die Base nichts zu bemerken. Nach dem Verdunsten der Blausäure blieb ein Pulver zurück, welches in Äther leicht löslich war und sich durch den Schmelzpunkt als Amidoazobenzol charakterisierte. Ein zweiter Versuch, bei welchem die Lösung der Base in Benzol mit Blausäure versetzt und mehrere Tage stehen gelassen wurde, hatte dasselbe Resultat. In beiden Fällen wurde keine Blausäure angelagert, sondern die Base unter Wasseraufnahme in ihre Bestandteile zerlegt.

Im Gegensatz hierzu führte die schon so oft trefflich bewährte indirekte Methode von W. v. Miller & Plöchl leicht und glatt zum Ziele. Es wurden 30 Gramm Amidoazobenzol, in Äther gelöst, mit der doppelten Menge der berechneten Blausäure versetzt, und zu diesem Gemisch unter starker Kühlung ein reichlicher Überschuss von Propylaldehyd tropfenweise hinzugefügt. Die Flüssigkeit wurde unter gutem Verschluss im Eisschrank aufbewahrt und schied schon nach 24 Stunden eine so reichliche Menge von Krystallen aus, dass der ganze Flascheninhalt erstarrte. Nach viertägigem Stehen, während welcher Zeit die Farbe der Krystalle von hellgelb in braungelb überging, wurden dieselben durch Absaugen von der Mutterlauge getrennt und mit vielem warmen Äther rein ausgewaschen.

Eine Schmelzpunktbestimmung der hellgelben nach eintägigem Stehen der Flasche entnommenen Krystalle zeigte, dass auch hier sich primär die Base bildet, während die Nitrilbildung erst sekundär bei längerem Stehen vor sich geht.

Das Nitril wurde aus heissem Benzol mehrere Male umkrystallysiert. Das reine Nitril krystallisiert in schönen hellbraungelben langen prismatischen Stäbchen vom Schmelzpunkte 163° Celsius. Die Ausbeute betrug 75—80% der berechneten Menge.

Analysen:

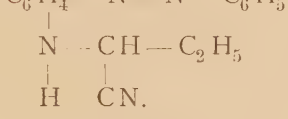
Zur Analyse wurde das Nitril erst auf dem Thonteller und dann über Schwefelsäure getrocknet und ergab folgende Resultate:

1. Bei der Elementaranalyse verbrannten 0.1856 Gramm Substanz zu 0.4955 Gramm Kohlensäure und 0.1074 Gramm Wasser.

2. Für die Stickstoffbestimmung wurden 0.1544 Gramm Nitril verbrannt und bei einer Temperatur von 18° Celsius und einem Barometerstande von 721 mm. 30 ccm. Stickstoff erhalten.

Berechnet für $C_{16}H_{16}N_4$		Gefunden:
	%	%
C =	72.727	72.81
H =	6.06	6.42
N	21.213	21.37

Der erhaltene Körper ist also nach der Analyse das Propylidenamidoazobenzolcarbonsäurenitril von folgender Formel:



Das Nitril ist leicht löslich in siedendem Benzol, Toluol, Alkohol, Chloroform, Eisessig und concentrierten Mineralsäuren, schwerer in Methylalkohol und verdünnten Säuren, unlöslich in Wasser, Aether, Petroläther und Ligroin. Beim Kochen mit verdünnter Salpetersäure wird es ebenfalls zersetzt unter Bildung von Nitrophenol. Das Nitril ist im trockenen Zustande sehr beständig. Durch Kochen mit verdünnten sowie concentrierten Alkalien wird es nicht verändert. Beim Erhitzen im Röhrchen spaltet es Blausäure ab.

Verseifung des Nitrils durch concentrierte Schwefelsäure und kalte concentrierte Salzsäure.

Über Propylidenamidoazobenzolcarbonsäureamid.

25 Gramm reines Nitril wurden in ungefähr die zehnfache Menge kalter concentrierter Schwefelsäure in kleinen Portionen unter Schütteln eingetragen. Ohne merkliche Wärmeentwicklung ging der grösste Teil mit tief dunkelroter Farbe in Lösung. Nach zweitägigem Stehen war alles Nitril in Lösung gegangen, und wurde die Lösung nun unter starker Kühlung langsam in viel Eiswasser gegossen. Nachdem das in geringen Mengen abgeschiedene Harz abfiltriert war, wurde das Filtrat mit concentrierter Ammoniaklösung wiederum unter guter Kühlung vorsichtig übersättigt, wobei ein hellgelber, körniger Niederschlag in grossen Mengen ausfiel. Derselbe wurde auf der Saugpumpe abgesaugt, mit warmem Wasser gut gewaschen und nach dem Trocknen aus siedendem Alkohol mehrmals umkrystallisirt. Das reine Amid krystallisiert in ziemlich grossen, gut ausgebildeten prismatischen Säulchen von rotgelber Farbe, welche bei einem Barometerstande von 720 mm. einen Schmelzpunkt von 212° Celsius besitzen. Die Ausbeute an reinem Amid schwankt zwischen 70% und 80% der berechneten Menge.

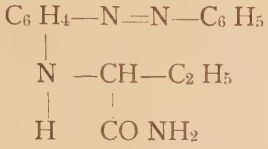
Analysen.

1. 0.1625 gr. Substanz verbrannten zu 0.4046 gr. Kohlensäure und 0.098 gr. Wasser.

2. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.1937 gr. Amid bei einer Temperatur von 16° Celsius und einem Barometerstande von 719 mm. 35.1 ccm. Stickstoff.

Berechnet für $C_{16}H_{18}N_4O$	Gefunden
%	%
C = 68.085	67.904
H = 6.38	6.707
N = 19.86	20.07
O = 5.675	—.—

Bei der Verseifung mit concentrierter Schwefelsäure entstand also das Propylidenamidoazobenzolcarbonsäureamid von der Formel:



Das Amid ist leicht löslich in heissem Eisessig, warmer concentrierter Salzsäure und Schwefelsäure, ziemlich leicht löslich in siedendem Alkohol, schwerer in heissem Benzol, Toluol, Chloroform, Methylalkohol und verdünnten Säuren, unlöslich in Aether, Petroläther, Ligroin und Wasser. Durch heisse Salpetersäure wird es ebenfalls stürmisch zersetzt; Auftreten von Geruch nach Nitrophenol.

Das Amid ist sehr beständig und lässt sich beliebig lange Zeit ohne jede Veränderung aufbewahren. Von concentrierten und verdünnten Alkalien wird es nicht angegriffen.

Trägt man das Nitril vorsichtig in kalte, rauchende Salzsäure ein, so löst es sich ebenfalls zum grössten Teil sofort auf, jedoch unter so starker Wärmeentwickelung, dass starke Eiskühluug erforderlich ist. Nach mehrtägigem Stehen und dann erfolgtem Eingiessen der dunkelroten Lösung in Eiswasser schied sich beim Uebersättigen mit Ammoniak ebenfalls ein hellgelbes körniges Pulver in grossen Mengen aus, welches nach dem Umkrystallisieren aus siedendem Alkohol sich durch den Schmelzpunkt und die Krystallform als Amid kennzeichnete. Die Ausbeute war jedoch bei der Verseifung durch kalte Salzsäure nicht so gut, da trotz sorgfältigster Kühlung doch ein Teil des Nitrils gleich bis zur Säure verseift wurde.

Verseifung des Nitrils und des Amids durch heisse concentrierte Salzsäure.

Über Propylidenamidoazobenzolcarbonsäurechlorhydrat.

30 gr. des Nitrils wurden in kleinen Portionen in die sechsfache Menge rauchender Salzsäure eingetragen, wobei das Nitril unter starker Wärmeentwicklung mit dunkelroter Farbe in Lösung ging. Nach eintägigem Stehen hatten sich aus der Lösung schon eine Menge dunkelviolettroter Nadeln abgeschieden, welche beim Erwärmen des Gemischs wieder in Lösung gingen. Das Digerieren wurde solange fortgesetzt, bis eine Probe der Flüssigkeit, mit Wasser verdünnt und mit Ammoniaklösung übersättigt, kein Amid mehr fallen liess. Aus der Lösung schieden sich nun nach dem Erkalten dunkelrote Nadeln in solcher Menge aus, dass sie den ganzen Kolbeninhalt breiartig erfüllten. Nach dem Absaugen der Krystalle und Auswaschen derselben mit wenig verdünnter Salzsäure wurden die Krystalle auf Thontellern getrocknet. Dieselben waren dunkel-violettrot gefärbt, zeigten unter dem Mikroskop die Form von langen prismatischen Nadeln und schmolzen bei 153° Celsius unter stürmischer Kohlensäureabspaltung. Die Farbe und die Analogie mit den Erscheinungen bei der Verseifung des Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäurenitrils liessen mich in dem roten Körper das salzsaure Salz der Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure vermuten, welche Vermutung auch die Analyse bestätigte. Auch dieses Salz liess sich aus keinem anderen Lösungsmittel als concentrierter Salzsäure ohne teilweise oder völlige Zersetzung umkrystallisieren, und musste ich zur möglichsten Entfernung anhaftender Salzsäure auf dieselbe Weise verfahren, wie bei dem analogen Salz der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure. Das salzsaure Salz wurde also erst auf Thontellern ordentlich getrocknet, dann gut auf Fliesspapier ausgebreitet und fein gepulvert an einem luftigen Ort 24 Stunden aufbewahrt und schliesslich in einem Luftbade mehrere Stunden einer Temperatur von 60 -70° ausgesetzt, welche es in trockenem Zu-

stande ohne jede Zersetzung gut aushält. Zur Analyse wurden dann einige Gramm über Nacht im Schwefelsäureexsiccator noch völlig getrocknet.

Analysen.

1. Zur Chlorbestimmung wurden mit Aetzkalk geglüht:

a) 0.2339 gr. Substanz, welche 0.1107 gr. Chlorsilber, mithin 0.027385 gr. Chlor ergaben.

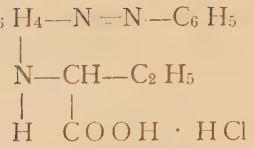
b) 0.306 gr. Substanz, wobei 0.1435 gr. Chlorsilber, mithin 0.0355 gr. Chlor erhalten wurden.

2. Eine Kohlenstoff-Wasserstoffbestimmung lieferte beim Verbrennen von 0.174 gr. Substanz 0.3808 gr. Kohlensäure und 0.092 gr. Wasser.

3. Bei der Stickstoffbestimmung verbrannten 0.207 gr. salzsauren Salzes zu 24.05 ccm. Stickstoff, bei einer Temperatur von 17° Celsius und einem Barometerstande von 721 mm.

Berechnet für $C_{16} H_{17} N_3 O_2 HCl$		Gefunden %	
	%	I.	II.
C =	60.094	59.68	—
H =	5.634	5.874	—
N =	13.146	12.835	—
O =	10.015	—	—
Cl =	11.111	11.708	11.601

Die Analysen ergaben infolge mechanisch noch anhaftender Salzsäure bei den Chlorbestimmungen etwas zu hohe, bei den übrigen Analysen etwas zu niedrige Resultate. Trotzdem ist der analysierte Körper nach der Analyse unzweifelhaft das salzsaure Salz der Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure, welches folgende Formel besitzt:



Das salzsaure Salz der Säure ist in trockenem Zustande sehr beständig. Es ist leicht löslich in Alkalien und concentrierten Säuren, siedendem Methyl- und Aethylalkohol, in letzteren Lösungsmitteln unter Abspaltung von Chlorwasserstoffsäure. Durch Aether und Wasser wird es fast gar nicht gelöst und ist völlig unlöslich in Benzol, Toluol, Ligroin und Petroläther. Heisse Salpetersäure zersetzt es stürmisch unter Nitrophenolbildung.

Die Verseifung des Amids mit heisser concentrierter Salzsäure führt zu derselben Verbindung. Ich trug das Amid in kleinen Portionen in rauchende Salzsäure ein und erwärmte sofort auf offner Flamme, worauf nach dreiviertelstündigem schwachen Sieden die Verseifung beendet war, und das salzsaure Salz der Säure sich nach dem Erkalten der Lösung in grosser Menge ausschied. Die Ausbeute an salzsaurem Salz betrug bei vorsichtigem Arbeiten in beiden Fällen 70—80% der berechneten Menge.

Abspaltung der Salzsäure aus dem salzsauren Salze der Säure.

Über Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Ich versuchte zuerst das salzsaure Salz in Analogie mit dem salzsauren Salz der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure durch Kochen mit stark verdünntem Alkohol in freie Säure und Salzsäure zu spalten. Zu diesem Zwecke wurden 10 gr. des salzsauren Salzes in Alkohol gelöst, hierauf der Alkohol mit Wasser verdünnt, der entstandene Niederschlag durch Kochen wieder gelöst, und diese Manipulation solange fortgesetzt, bis selbst nach längerem Kochen eine Trübung

blieb. Nachdem nun die Flüssigkeit mit der grade zur Lösung dieser Trübung ausreichenden Menge Alkohol versetzt war, wurde sie heiss durch einen Heisswassertrichter zur Entfernung geringer Mengen Harzes filtriert. Beim Abkühlen schieden sich aus der Lösung kleine dunkelbraune Oeltröpfchen in grosser Menge ab, welche nach 24 Stunden zu teils gelben, teils dunkelbraunen, igelförmigen Krystallkügelchen erstarrten Noch besser konnte die Dissociation des salzsauren Salzes bewirkt werden, wenn man die ammoniakalische Lösung desselben mit Essigsäure übersättigte und solange unter weiterem Essigsäurezusatz kochte, bis das zuerst ausgeschiedene Oel eben wieder in Lösung gegangen war. Nachdem die heisse Lösung ebenfalls durch einen Heisswassertrichter filtriert war, schied sich beim Abkühlen der Lösung die Säure wiederum zuerst ölförmig ab, erstarrte aber nach 24stündigem Stehen zu zum Teil sehr schön ausgebildeten Krystallen.

Aus Chloroform, verdünnter Essigsäure oder verdünntem Alkohol mehrmals umkrystallisiert, schmilzt die Säure bei 126^0.—128^0 Celsius unter stürmischer Kohlensäureentwickelung.

Beim Umkrystallisieren zeigte nun die Säure eine ganz eigentümliche Erscheinung. Die Säure krystallisiert nämlich in zwei Modifikationen, welche in Krystallform, Schmelzpunkt und in allen sonstigen Eigenschaften anscheinend völlig übereinstimmen, aber eine ganz verchiedene Färbung besitzen. Aus demselben Lösungsmittel, unter anscheinend völlig gleichen Bedingungen krystallisierte die Säure einmal mit schöner, hellgoldgelber Farbe, ein zweites Mal mit dunkelrubinroter Farbe aus, und zu anderen Malen wurden beide Farben in verschiedenen Mengeverhältnissen erhalten. So löste ich zum Beispiel einmal je zwei gr. der Säure in zwei ganz gleichen Mengen Essigsäure, welche derselben Flasche entnommen waren, unter gleichzeitiger Erwärmung in ein und demselben Wasserbade auf und erhielt das eine Mal die dunkle Modifikation in prächtigen, schön ausgebildeten langen Krystallen, im zweiten Falle die helle Modifikation, mit geringeren Mengen dunkler Krystalle durchsetzt, in gleich schön ausgebildeten Krystallen. Diese Krystalle, die hellen sowohl,

wie die dunkeln, zeigen unter dem Mikroskop die Form von langen vierseitigen Säulen. Eine mikroskopische Untersuchung der gemischten Modifikation ergab, dass einesteils helle und dunkle Krystallindividuen einzeln neben einander lagen, dass aber auch anderseits Säulchen von verschiedenen Farben zu Drusen sich vereinigt hatten, so dass auf ein und derselben Druse Säulen von heller und dunkler Farbe sassen. Aus siedendem Chloroform erhielt ich nur die dunkle Modifikation, aus heissem, verdünnten Alkohol beide Farben in fast gleichen Mengenverhältnissen. Die Schmelzpunkte der verschiedenen Modifikationen schwanken, wie schon erwähnt, zwischen 126° und 128° Celsius, und zwar war zu beobachten, dass innerhalb dieser Temperaturgrenze die Säure von rein dunkler Farbe die höchst schmelzende, die von fast rein heller Farbe die niedrigst schmelzende war. Ausserdem scheint die helle Modifikation etwas leichter löslich in verdünnter Essigsäure und verdünntem Alkohol zu sein, als die dunkle, da bei gemischten Farben die dunklen Krystalle stets zu unterst lagen, sich also zuerst abzuscheiden scheinen. Es wurden nun folgende Analysen gemacht:

Analysen:

1. Stickstoffbestimmung der dunklen Modifikation aus Chloroform. Sm. P. 128°.

Sie ergab beim Verbrennen von 0.194 gr. Substanz 20.25 cbcm. Stickstoff bei 718.5 mm. Barometerstand und 17° Celsius.

2. Elementaranalyse der dunkelgefärbten Säure aus verdünnter Essigsäure. Sm. P. 128°.

Bei ihr verbrannten 0.1692 gr. Substanz zu 0.4199 gr. Kohlensäure und 0.1004 gr. Wasser.

3. Stickstoffbestimmung der gemischten Modifikation aus verdünnter Essigsäure. Sm. P. 127°—128°.

Es wurden 0.202 Gramm Substanz verbrannt, und 27.1 cbcm. Stickstoff erhalten. Barometerstand 713 5 mm. Temperatur 16.5° Celsius.

4. Stickstoffbestimmung der hellen Säure aus verdünnter Essigsäure. Sm. P. 126°—127°.

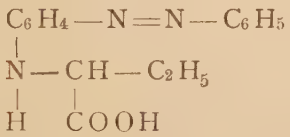
Dabei erhielt ich aus 0.144 gr. Substanz 19.9 cbcm. Stickstoff bei 716 mm. atmosphärischem Druck und einer Temperatur von 17.5° Celsius.

5. Elementaranalyse der gemischten Modifikation aus verdünntem Alkohol. Sm. P. 127°—128°.

Es wurden von 0.167 gr. Substanz 0.4147 gr. Kohlensäure und 0.0959 gr. Wasser erhalten.

Berechnet für $C_{16}H_{17}N_3O_2$ %	Gefunden: %		
	I.	II.	III.
C = 67.844	67.67	67.72	—.—
H = 6.007	6.53	6.377	—.—
N = 14.841	14.91	14.714	15.13
O = 11.308	—.—	—.—	—.—

Durch diese Analysenresultate wurde die Gleichheit sämmtlicher Farbenmodifikationen bewiesen, und die Verbindungen als Propylidenamidoazobenzolcarbonsäuren von der Formel



gekennzeichnet.

Es liegt hier also auf jeden Fall eine Art von Isomerie vor, die man vielleicht mit dem Namen „Farbenisomerie“ bezeichnen könnte, für die bis jetzt aber noch eine Erklärung fehlt. In ihren Lösungen sind alle drei Farbenmodifikationen gleich gefärbt; sie gaben dunkelkirschrote Lösungen.

Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Methylalkohol, Äther, Benzol, Toluol, Chloroform, Eisessig, concentrierten Mineralsäuren und in Alkalien, weniger leicht in verdünnter

Essigsäure und verdünnten Mineralsäuren, unlöslich in Wasser, Ligroin und Petroläther. Heisse Salpetersäure wirkt sehr energisch unter völliger Zersetzung auf sie ein.

Aus Benzol krystallisiert die Säure in dunkelbraunen prismatischen Plättchen, welche Krystallbenzol enthalten und unregelmässig zwischen 92° und 97° Celsius unter Zersetzung schmelzen.

Die Säure bildet ein schön orangerotes Silbersalz, welches beim Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels zersetzt wird und auch trocken unbeständig ist. Das Kupfersalz der Säure, dargestellt aus einer Lösung reiner Säure in Ammoniak, Vertreiben des überschüssigen Ammoniaks und Fällen des Kupfersalzes durch eine Lösung chemisch reinen Kupfernitrats, ist frisch gefällt wasserhaltig und von gelbgrüner Farbe. Durch längeres Trocknen über Schwefelsäure geht es in wasserfreies gelbbraunes Salz über, welches sehr beständig ist.

Es wurde von ihm eine Kupferbestimmung gemacht, wobei ich von 0.225 gr. Kupfersalz 0.0275 gr. Kupferoxyd, mithin 0.02196 gr. Kupfer erhielt.

Berechnet für $[C_{16}H_{16}N_3O_2]_2Cu$.	Gefunden:
%	%
Cu = 10.12	9.76

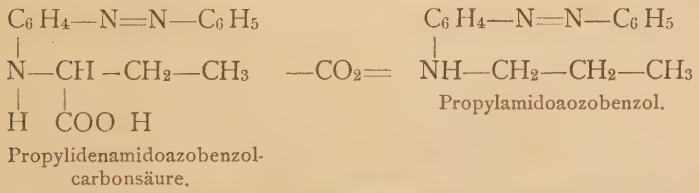
Die Salze der Säure mit Alkalien schieden sich nur aus ganz concentrierten Lösungen und zwar ölförmig ab, und gelang es nicht, dieselben krystallinisch zu erhalten. Die Salze der alkalischen Erden hingegen fielen aus ziemlich concentrierten Lösungen als krystallinische hellgelbe Pulver aus. Die übrigen Metallsalze sind alle amorphe Niederschläge in jeder Farbenschattierung von grün bis zum rot, und will ich hier nur noch die wegen ihrer brillanten carmoisinroten Farbe ausgezeichneten Quecksilberoxydul- und Quecksilberoxyd-

verbindungen erwähnen, die aber nicht sehr beständig sind. Die neutralisierte Lösung der Säure in Ammoniak zeigte eine ebenso empfindliche Farbenreaktion gegen überschüssige Säure einerseits und überschüssiges Alkali, Ammoniak und Alkalicarbonat anderseits, wie die analoge Lösung der Äthylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Über das Zersetzungsprodukt der Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Über Propylamidoazobenzol.

Das Zersetzungsprodukt, welches die Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure beim Schmelzen unter Zersetzung und Kohlensäureentwickelung bildet, ist ebenfalls eine schwarzrote, schmierig harzige Substanz, in der auch, analog wie bei dem Zersetzungsprodukt der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure, Anilin nachgewiesen werden konnte. Falls diese Zersetzungen nun bei beiden Säuren analog verliefen, so musste man auch aus diesem Zersetzungsrückstande einen Körper isolieren können, der durch reine Kohlensäureabspaltung gebildet und folgende Formel besitzen würde:



Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure.

Propylamidoaozobenzol.

Diese Verbindung, das Propylamidoazobenzol, habe ich in der Litteratur noch nicht angeführt gefunden.

Ich zersetzte diese Säure nicht im luftverdünnten Raume, sondern benutzte zur Zersetzung die schon dicht über 90° Celsius schmelzende, Krystallbenzol enthaltende Säure.

Das schmierige Zersetzungsprodukt unterwarf ich nun derselben Behandlung, wie das der Aethylidenamidoazobenzolcarbonsäure und erhielt auch fast dieselben Erscheinungen. Beim Behandeln mit concentrierter Salzsäure fiel ebenfalls ein mikrokrystallinisches rotes Pulver aus, von welchem durch

Kochen mit verdünntem Alkohol ebenfalls Salzsäure abgespalten werden konnte. Aus der alkoholischen Lösung und ebenso aus der Lösung, welche man durch Behandeln des Zersetzungsproduktes mit siedendem Benzol oder Toluol erhielt, fiel gleichfalls beim Erkalten ein gelber, öliger Niederschlag aus, welcher jedoch selbst nach mehrtägigem Stehen nicht krystallinisch wurde. Schliesslich digerierte ich auch dieses Zersetzungsprodukt, mit Tierkohle vermengt, mit einem Gemisch von Alkohol und Aether und erhielt nun aus der warm filtrierten hellgelben Lösung nach eintägigem Stehen hellgelbe kleine Nädelchen, welche am besten aus einem Gemisch von Methyl- und Aethylalkohol umkrystallisiert wurden.

Analysen.

1. Es verbrannten 0.1592 gr. Substanz zu 0.4387 gr. Kohlensäure und 0.1071 gr. Wasser.

2. Bei der Stickstoffbestimmung lieferten 0.231 gr. Substanz 36.6 ccm. Stickstoff bei 17^0 Celsius und 710 mm. Barometerstand.

Berechnet für $C_{15}H_{17}N_3$:	Gefunden:
%	%
C = 75.314	75.18
H = 7.113	7.477
N = 17.573	17.45

Durch die Analyse wurde also die aus dem Zersetzungsrückstande der Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure isolierte Verbindung als das oben erwähnte Propylamidoazobenzol bestimmt.

Zusammenfassung der gewonnenen Resultate.

1. Das Amidoazobenzol giebt in ätherischer Lösung mit dem Acet- und Propylaldehyd unter Wasseraustritt Verbindungen, welche die für Schiff'sche Basen charakteristische Stickstoff-Kohlenstoffgruppe mit doppelter Bindung besitzen. Die erhaltenen Basen sind gut krystallisierende, aber wenig beständige Verbindungen von rotgelber resp. gelber Farbe.

2. Die gewonnenen Basen lagern direkt sehr schlecht resp. gar nicht Blausäure an. Auf dem von W. v. Miller und Plöchl angegebenen indirekten Wege aber erhält man beide Nitrile in fast quantitativer Ausbeute. Beide Nitrile sind gut krystallisierende sehr beständige Körper.

3. Die Nitrile werden durch verdünnte und concentrierte Alkalien nicht verändert. Durch concentrierte Schwefelsäure und kalte rauchende Salzsäure gehen die Nitrile unter Aufnahme von einem Molekül Wasser in die Säureamide über; dagegen führt Digerieren mit rauchender Chlorwasserstoffsäure direkt zu den entsprechenden Säuren oder vielmehr deren salzsauren Salzen.

Die gebildeten Amide sind leicht krystallisierende, äusserst beständige Verbindungen von hohem Schmelzpunkte. Mit verdünnten und concentrierten Alkalien reagieren sie nicht. Erwärmen mit concentrierter Salzsäure führt sie in die salzsauren Salze der zugehörigen Säuren über.

4. Die beim Verseifen der Nitrile und Amide durch Erhitzen mit rauchender Chlorwasserstoffsäure erhaltenen salzsauren Salze der Carbonsäuren sind im trockenen Zustande sehr beständige, schön krystallisierende Körper von prächtig dunkelkirschroter Farbe. Beim Kochen mit verdünntem Alkohol zerfallen sie in Carbonsäure und Salzsäure. Ebenso scheidet verdünnte Essigsäure aus ihren ammoniakalischen Lösungen die freien Säuren ab.

5. Die Carbonsäuren sind beständige, gut krystallisierende Verbindungen von ausnehmend prächtigen Farben. Sie verhalten sich einerseits wie schwache Basen und geben mit starken

Säuren z. B. Salzsäure — nicht Essigsäure — krystallisierende, ziemlich beständige Salze, anderseits wie Säuren, indem sie mit Basen zum Teil krystallinische Salze bilden. Die Kupfersalze sind beständig, von hellgrüner resp. braungelber Farbe, die schön orangeroten Silbersalze sind unbeständig und werden durch Kochen mit Wasser unter Bildung eines Silberspiegels zerlegt.

Die neutralen, gelbgefärbten Alkali- oder Ammoniumsalzlösungen sind sehr empfindliche Indikatoren für Ammoniak, Alkali und Alkalicarbonat einerseits, und für Säuren anderseits, indem dieselben durch den geringsten Überschuss von Säure rotgefärbt werden, bei Spuren überschüssigen Alkalis, Alkalicarbonats oder Ammoniaks aber die gelbe Farbe wieder annehmen.

6. Beide Carbonsäuren schmelzen bei verhältnissmässig niedriger Temperatur und stürmischer Kohlensäureentwickelung, und gelang es in beiden Fällen die durch reine Kohlensäureabspaltung entstandenen Verbindungen aus dem Zersetzungsrückstande zu isolieren. Dieselben sind gut krystallisierende, schön gefärbte Körper.

7. Raumisomere wurden nicht gefunden. Dagegen bildet die Propylidenamidoazobenzolcarbonsäure zwei anscheinend völlig gleiche Modifikationen von gänzlich verschiedener Farbe.

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Laboratorium der k. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es sei mir gestattet, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. W. v. Miller für die mir erteilten Ratschläge und für das mir stets bezeigte Wohlwollen meinen herzlichen Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Ich, Willy Saulmann, bin geboren zu Berlin am 23. Juni 1868 als Sohn jüdischer Eltern, besuchte bis zur Obertertia das Gymnasium „Zum grauen Kloster“ zu Berlin und von der Untersekunda an das v. Saldern'sche Realgymnasium zu Brandenburg. a/H. Nach auf letzterem im September 1888 abgelegter Maturitätsprüfung besuchte ich als Student der philosophischen Fakultät die Universitäten zu Berlin, Freiburg i/B. und München und trieb chemische, physikalische und botanische Studien. Vorstehende Arbeit begann ich zu Weihnachten 1893 und beendete sie zu Ostern 1895.

Ich habe während meiner Studienzeit die Vorlesungen folgender Professoren besucht:

Biedermann, Elbs, E. Fischer, Gabriel, Groth, v. Hoffmann †, Krabbe, Kundt †, Landolt, v. Miller, Plöchl, Riehl, Rüdorff, Sell, Thiele, Tiemann, Warburg, Weeren.

Allen diesen spreche ich hiermit meinen besten Dank aus.